

Das Temperaturoptimum phosphoreszierender Farbstofflösungen.

von PAUL FRÖHLICH.

Mit Tafel I.

1. Der langwellige Farbumschlag.

Es ist bekannt, dass die flüssigen Farbstofflösungen fluoreszieren, im festen Zustande aber erscheint neben dem auch eine Phosphoreszenz.¹ Sie emittieren in der Fluoreszenz, und ebenso in der Phosphoreszenz eine oder mehrere, ziemlich diffuse Banden.

Bei den festen Farbstofflösungen erscheinen die in der Fluoreszenz emittierten Banden, in der Phosphoreszenzemission nur teilweise. Ausserdem stimmt die Intensitätsverteilung der Banden in der Phosphoreszenz mit der in der Fluoreszenz im Allgemeinen nicht überein, das heisst der Schwerpunkt von den zweierlei Emissionen ist auch bei derselben Farbstofflösung nicht derselbe.² So kann in der Phosphoreszenz eine Bande eventuell mit relativ grosser Intensität auftreten, die in der Fluoreszenz derselben Farbstofflösung nur mit einer kleinen Intensität erscheint. Beleuchtet man eine feste Farbstofflösung, so wird sie mit einer gewissen Farbe fluoreszieren, je nach dem Schwerpunkte der Fluoreszenzemission; wenn man jetzt das erregende Licht ausschaltet, so wird eventuell in der Emission ein sprungmässiger Farbumschlag auftreten, da sich der Schwerpunkt der Emission in der Phosphoreszenz verschieben kann.

¹ E. WIEDEMANN: Wied. Annalen, 1888, Bd. 34, S. 449.

² LOMMEL: Wied. Annalen, 1887, Bd. 30., S. 479., E. Wiedemann u. G. G. Schmidt: Wied. Annalen, 1895, Bd. 56, S. 247, Kayser: Handbuch der Spektroskopie Bd. V. PRINGSHEIM u. WAWILOW: Zeitschr. für Physik, 1926, Bd. 37, S. 705.

Nach den Untersuchungen von PRINGSHEIM u. WAWILOW³ tretet dieser Farbumschlag gegen die längeren Wellen auf. Es besteht nämlich nach ihren Resultaten der Unterschied zwischen der Emission der festen und flüssigen Farbstofflösungen nicht nur darin, dass bei den festen Farbstofflösungen ein Teil der, in der Fluoreszenz emittierten Banden phosphoreszenzfähig geworden ist, sondern, dass neben der von flüssigen Farbstofflösungen emittierten Bande eine neue, phosphoreszenzfähige Bande erscheint, die sie Phosphoreszenzbande nannten. Diese Phosphoreszenzbande befindet sich immer gegen längere Wellen, als die ursprüngliche Fluoreszenzbande, ausserdem ist sie in der Fluoreszenz relative von kleiner Intensität. Gerade umgekehrt steht die Sache in der Phosphoreszenz. Die kurzwellige Fluoreszenzbande, die bei den flüssigen Lösungen charakteristisch ist, kann zwar hier auch erscheinen, aber nur mit einer kleinen Intensität, mit kurzer Abklingung und bei hohen Temperaturen. Mit grosser Intensität wird nur die langwellige Phosphoreszenzbande emittiert, und mit abnehmender Temperatur wird dieselbe immer mehr dominieren, so dass bei der Temperatur der flüssigen Luft nur mehr diese Bande allein in der Phosphoreszenz erscheinen wird. Da die Intensität dieser Bande in der Fluoreszenz auch bei tiefen Temperaturen sehr schwach bleibt, im Vergleiche zu der kurzwelligen Fluoreszenzbande, so muss bei dem Übergange von der Fluoreszenz in die Phosphoreszenz ein Farbumschlag gegen das Rote auftreten.

Demnach wäre also nicht nur der Übergang von der Fluoreszenz in die Phosphoreszenz sprungmässig, welcher Sprung sich durch den Farbumschlag zeigt, sondern es müsste auch der Übergang von der Fluoreszenzfähigkeit in die Phosphoreszenzfähigkeit unstetig sein. Dies sah man bestätigt, da man die Emission einer wässerigen Lösung mit einer getrockneten Gelatine oder Zuckersiruplösung desselben Farbstoffes verglich. Die wässerige Lösung fluoreszierte nur, die Gelatinöse- oder Zuckerlösung aber phosphoreszierte auch neben der Fluoreszenz, und in der Emission der phosphoreszenzfähigen Gelatine- oder Zuckerlösung trat, im Vergleich zu der wässerigen Lösung bei den längeren Wellen eine neue phosphoreszenzfähige Bande

³ PRINGSHEIM u. WAWILOW: 1. c.

auf. Aber der aus diesen Resultaten gezogene Schluss, dem nach der Übergang von der Fluoreszenzfähigkeit in die Phosphoreszenzfähigkeit nicht stetig wäre, sondern beim Auftreten der Phosphoreszenzfähigkeit eine neue Bande, die langwellige Phosphoreszenzbande sprunghaft auftreten würde, kann nicht befriedigend sein. Die Grundstoffe der zu vergleichenden zwei Lösungen, Wasser und Gelatine oder Zucker sind ja verschieden, und so ist es leicht möglich, dass die langwellige neue Bande mit der Phosphoreszenzfähigkeit der Lösung nichts zu tun hat, sondern nur von der Verschiedenheit der Grundstoffe herrührt.

Um die Frage zu entscheiden, ob der Übergang von der Fluoreszenzfähigkeit in die Phosphoreszenzfähigkeit stetig ist, bietet sich als einzige und ganz sichere Methode, den Farbstoff in das Lösungsmittel mit langsamer Kühlung einfrieren zu lassen. Bei dem Einfrieren wird die Lösung mit ungeändertem Grundstoff phosphoreszenzfähig, und jetzt soll geprüft werden, ob in der Emission eine neue Bande sprunghaft erscheint. Mit wässriger Lösung ist diese Untersuchung nicht möglich, weil der Farbstoff in die wässrige Lösung nicht einfriert, sondern sich ausscheidet. In einer Glyzerin- oder Alkohollösung aber friert der Farbstoff gleichmässig ein. Bei diesen Lösungen kann man es also erreichen, dass der Farbstoff mit abnehmender Temperatur beim Gefrierpunkte gleichmässig einfriert, und die Lösungen ohne Beigabe von neuen Stoffen phosphoreszenzfähig werden.

Schon die qualitativen Untersuchungen zeigten, dass die phosphoreszenzfähigen Banden in der Fluoreszenzemission schon bei höheren Temperaturen, als der Gefrierpunkt erscheinen, und bei dem Gefrieren ist in der Emission keine sprunghafte Änderung. Nach den qualitativen Beobachtungen ist daher der Übergang von der Fluoreszenzfähigkeit in die Phosphoreszenzfähigkeit stetig, bei dem Eintreffen der Phosphoreszenzfähigkeit erscheint also keine neue Phosphoreszenzbande sprunghaft, sondern diese Banden werden schon vor der Phosphoreszenzfähigkeit, in der Fluoreszenz emittiert. Dieses Resultat kann aber erst nach ausführlicher, quantitativer Untersuchung für endgültig betrachtet werden.

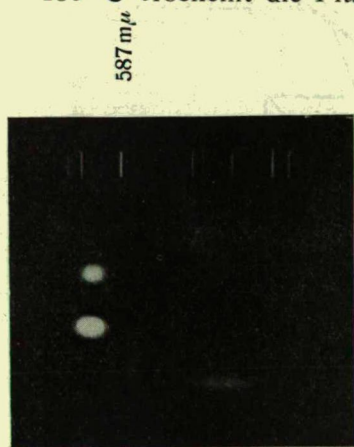
2. Der kurzwellige Farbumschlag.

Meine ausführlichen Untersuchungen über diese Frage habe ich nicht vollendet, da ich in zwischen eine Erscheinung bemerkte, deren Prüfung wichtig erschien.

Nämlich die feste Lösung von Methylviolett 3B hatte gerade das entgegengesetzte Verhalten des Pringsheim-Wawilowschen Farbumschlageffekts gezeigt. Die Glyzerinlösung von diesem Farbstoffe hat im flüssigen und festen Zustande eine starke rote Fluoreszenz. Sie emittiert eigentlich zwei Banden. Eine sehr starke rote von $690\text{ m}\mu$ bis $610\text{ m}\mu$, mit dem Schwerpunkte $650\text{ m}\mu$, und eine bläulich-grüne von $560\text{ m}\mu$ bis $430\text{ m}\mu$, mit kleiner Intensität. Mit abnehmender Temperatur wird die rote Fluoreszenz immer lebhafter, und der rote Schwerpunkt bleibt mit stetig wachsender Intensität auch noch bei der Temperatur der flüssigen Luft unverändert. Schaltet man das erregende Licht bei der Temperatur der flüssigen Luft aus, so übergeht die Emission mit einem Farbumschlag in das Nachleuchten, und es erscheint eine bläulich-grüne Phosphoreszenz. Der Schwerpunkt der Phosphoreszenzemission ist bei $475\text{ m}\mu$. Diese Farbstofflösung zeigt also bei der Temperatur der flüssigen Luft, von der Fluoreszenz in die Phosphoreszenz übergehend, einen Farbumschlag vom Roten gegen kürzere Wellen. Nach dem Pringsheim-Wawilowschen Effekt müsste aber der Farbumschlag eine entgegengesetzte Richtung haben.

So ähnlich verhält sich die Lösung Methylviolett 5B in Gelatine, in Glyzerin oder in Alkohol. Von diesem Farbstoffe bereitete ich eine Gelatineplatte von 0.6 mm Dicke, die Farbstoffkonzentration war 10^{-2} gr/cm^3 . Bei $+20^\circ\text{ C}$ fluoresziert die Platte im Roten. Die Emission spektroskopisch prüfend, erscheinen auch hier zwei Banden in der Fluoreszenz, eine rote von grosser, und eine bläulich-grüne mit kleiner Intensität. Bei derselben Temperatur zeigte sich auch eine schwache rote Phosphoreszenz von kleiner Abklingungszeit. Mit abnehmender Temperatur nimmt die rote Fluoreszenz, und auch die rote Phosphoreszenz zu. Bei -40° C fluoresziert sie im Roten bedeutend, zu der ebenfalls bedeutenden roten Phosphoreszenz kommt aber noch eine bläulich-grüne Phosphoreszenz dazu, deren Intensität klein, ihre Abklingung aber länger ist, als die

der Roten. Die Abklingungszeit der roten Phosphoreszenz ist 0.5 sec., die der bläulich-grünen 2.5 sec. Die Erscheinung spielt sich folgenderweise ab: Die Platte fluoresziert im Roten, und nachdem man das Licht sperrt, phosphoresziert sie im roten Lichte ohne Farbumschlag; nach 0.5 sec. sieht man, als ob sich von der Gelatinplatte eine rote Hülle lostrennen würde, und dann leuchtet sie noch 2 sec. lange mit bläulich-grünem Lichte. Mit weiter abnehmender Temperatur stärkt sich noch immer etwas die Fluoreszenz mit ungeändertem Schwerpunkte, die Intensität und Abklingung der roten Phosphoreszenz vermindert sich dagegen, die der bläulich-grünen nimmt aber zu. Bei -180°C erscheint die Fluoreszenz mit grosser Intensität, und



Figur 1

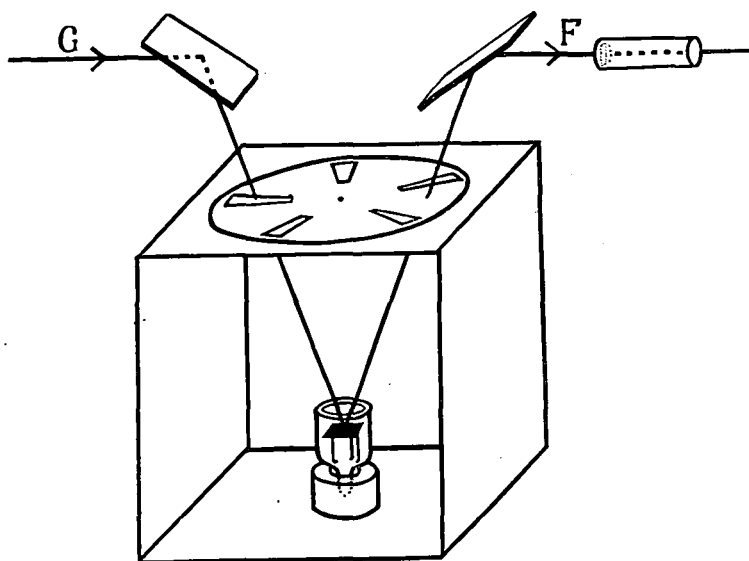
- I. ungeändertem roten Schwerpunkte, die rote Phosphoreszenz aber verschwindet gänzlich, es zeigt sich nur allein
- II. die bläulich-grüne Phosphoreszenz mit vergrösserter Intensität und mit einer Abklingung von beiläufig 10 sec.
- III.

- IV. Ähnlicherweise verhält sich auch die feste Gelatinelösung von Fuchsin. Fig. 1 zeigt die Phosphoreszenzemission der festen Fuchsinlösung in Gelatine. Die Dicke der Gelatineplatte ist 0.3
- V.

mm, die Konzentration des Farbstoffes ist 10^{-3} gr/cm^3 . Die Aufnahme wurde 0.0025 sec. nach Schluss der Erregung gemacht, mit einer Expositionzeit von 3 Stunden. In der ersten Reihe der Figur ist das Vergleichspektrum von He zu sehen die Expositionzeit war hier 15 sec. Die Reihe II. enthält die Phosphoreszenzmission bei $+100^{\circ}\text{C}$, mit dieser Farbsofflösung wurde bei dieser Temperatur keine Aufnahme gemacht. In der Reihe III. befindet sich die Phosphoreszenzmission bei $+20^{\circ}\text{C}$, in der Reihe IV. die Emission bei -40°C , und schliesslich in der Reihe V. dieselbe bei -180°C . Man sieht, dass die Intensität der roten Emissionsbande von der Reihe III. bis IV. zunimmt,

bis zur Reihe V. aber verschwindet sie gänzlich, dagegen erscheint hier die kurzwellige bläulich-grüne Bande.

Ausser den erwähnten Farbstoffen fand ich noch eine grosse Zahl derselben, sowie Methylenblau, Brillantgrün, Rhodamin S, Rhodamin 3B extra, usw. die in der Phosphoreszenz bei der Temperatur der flüssigen Luft von den zwei Banden, die kurzwellige emittierten, und bei denen der Übergang von der Fluoreszenz in die Phosphoreszenz mit einem Farbumschlag gegen kürzere Wellen verbunden ist. Aus dem ist ersichtlich, dass der rote Farbumschlag keine allgemeine Eigentümlichkeit der



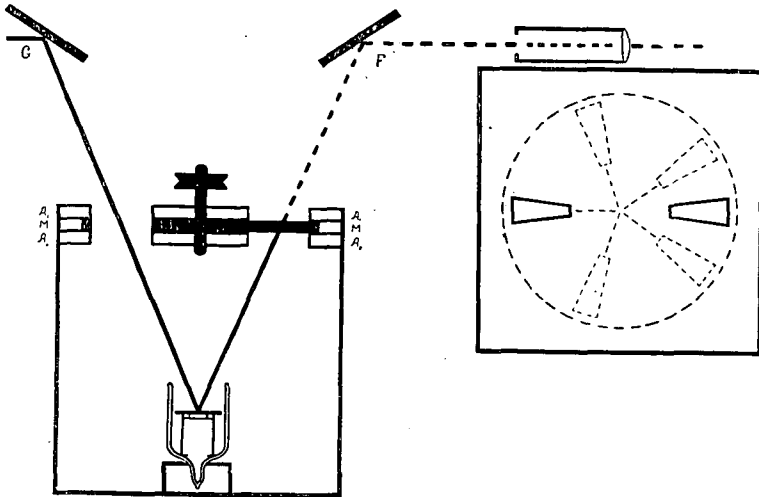
Figur 2

Emission von Farbstofflösungen ist, weil der entgegengesetzte Effekt ebenso vorkommt.

3. Experimentelle Einrichtung.

Dieses Problem steht mit der Temperaturabhängigkeit der Emission von Farbstofflösungen in engstem Zusammenhange. Um die Temperaturabhängigkeit zu untersuchen, konstruierte ich ein Phosphoroskop, in dem der Phosphor sich in horizontaler Lage befand. Es ist eigentlich eine Vereinfachung des Becquerelschen Phosphoroscops.

Es besteht wesentlich aus einer horizontal rotierenden Scheibe, welche fünf symmetrisch liegende Öffnungen hatte (Fig 2). Die Scheibe bildet das Deckblatt einer gut geschlossenen Kamera, in die ich in der Richtung der Drehachse ein Dewarglas oder eine elektrische Heitzvorrichtung stellte. Den zu prüfenden Phosphor legte ich auf das sich im Dewarglas befindende kleine Tischchen, oder auf die Heitzvorrichtung: Das Licht einer Bogenlampe von 30 Amp. wurde mit einem ebenen Spiegel auf den Phosphor reflektiert, und mit einem zweiten ebenen Spiegel wurde das Phosphoreszenzlicht auf den



Figur 3

Spalt des Spektrographen oder des Spektroskops gebracht. Die Erregung und die Beobachtung geschahen in derselben vertikalen Ebene. Da die Scheibe eine ungerade Zahl von Öffnungen hat, können die Wege vom erregenden Lichte zum Phosphor, und vom Phosphor zum Spektrographen niemals zur selben Zeit offenstehen. Ich muss noch bemerken, dass sich die rotierende Scheibe zwischen zwei fixstehenden Scheiben bewegte. Letzteren hatten zum Erregen und Beobachten ebenfalls je eine Öffnung. Diese Öffnungen wurden durch die rotierende Scheibe periodisch geöffnet und geschlossen, aber zur selben Zeit standen sie niemals offen. In dem Querschnitte des Phosphoroskops (Fig. 3) sind $\overline{A_1 A_1}$ und $\overline{A_2 A_2}$ die

fixe Scheiben, $\overline{M M}$ die rotierende Scheibe. Die Fig. 3 zeigt eben den Moment, als sich der Weg des erregenden Lichtes sperrte, und die Öffnungen an den fixen Scheiben zum Beobachten frei wurden. Es wurde überhaupt immer Sorge getragen, dass zum Beobachter ausschliesslich nur Phosphoreszenzlicht gelangen soll. Die Winkelgeschwindigkeit der rotierenden Scheibe wurde so gewählt, dass die Phosphoreszenz 0.0025 sec. nach der Erregung zu beobachten war.

War es eine flüssige Farbstofflösung, so brachte ich sie auf einer Glasplatte oder in einem kleinen Glasschüsselchen auf das sich im Dewarglas befindene Tischen. Meistens aber habe ich gelatinöse Farbstofflösungen geprüft, die im festen Zustande eine plattenartige Form hatten. Diese waren in eine Metallschatulle eingesetzt, welche nur gerade eine Öffnung zum Erregen und Beobachten hatte, sonst umhüllte sie den Phosphor gänzlich. Sie war mit der Kühl- oder Heitzvorrichtung fest in Berührung, und übertrug deren Temperatur auf den Phosphor. Die Kühl- oder Heitzvorrichtung stand samt dem Phosphor unter einer Glasglocke, deren Raum mit Phosphorpenoxid sorgfältig getrocknet wurde.

Zu den photographischen Aufnahmen diente ein kleiner Zeiss-Spektrograph mit Glasoptik und Ilford Panchromatic Hypersensitiv Photographenplatten. Die Empfindlichkeit dieser Platten ist sehr gross, aber an der Grenze von Grün und Blau hat sie ein Minimum. Deswegen war es manchmal notwendig die im Grünlich-blauen empfindliche Agfa Isochrom Platte zu benutzen. Die Expositionszeit bewegte sich je nach der Emissionsintensität des Phosphors zwischen 15 Min. und 8 Stunden. Bei visueller Beobachtung wurde der Spektrograph mit entsprechenden Spektroskope ersetzt.

Wie man die phosphoreszierenden Gelatinplatten bereitet, habe ich in einem, meiner früheren Arbeiten ausführlich beschrieben.⁴

⁴ P. FRÖHLICH: Math. és Term. Értésítő (Math. und Naturwissenschaftlicher Anzeiger der Ungarischen Akademie) 1930, Bd. XLVII, S. 80.

4. Das Temperaturoptimum der Emission.

Die Emission habe ich meistens bei vier verschiedenen Temperaturen untersucht, bei $+100^{\circ}\text{C}$, $+20^{\circ}\text{C}$, -40°C und -180°C . Wenn es sich für notwendig zeigte, geschahen auch bei zwischenliegenden Temperaturen Beobachtungen. Über $+120^{\circ}\text{C}$ kann man nicht gehen, weil da an der Gelatineplatte Bläschen entstehen, und die Platte sich deformiert.

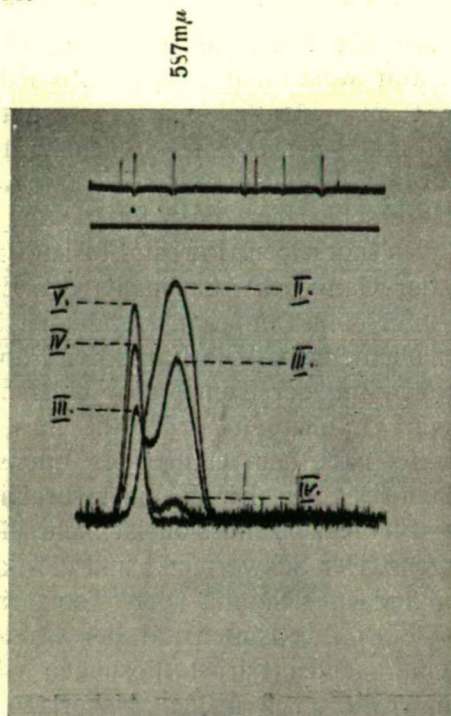
Ich fand, dass die Intensität der Phosphoreszenzbanden von der Temperatur wesentlich abhängt. Zu jeder Bande gehört diesbezüglich eine günstigste, also eine optimale Temperatur. Über und unter der optimalen Temperatur nimmt die Intensität der Bande ab. Die optimale Temperatur der Banden ist bei den verschiedenen Farbstoffen, und bei den verschiedenen Banden derselben Farbstofflösung meistens verschieden, auch der Gang des Abnehmens der Emissionsintensität über und unter dem Temperaturoptimum ist bei verschiedenen Banden nicht derselbe. Die Farbe der Phosphoreszenzemission ändert sich mit der Temperatur einerseits nach dem, welche Bande ihr Optimum in der Nähe dieser Temperatur hat, und anderseits nach dem Gange der Intensitätsänderung der verschiedenen Banden. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität in der Fluoreszenzemission ist nicht dieselbe, als bei der Phosphoreszenz. Der Schwerpunkt und die Farbe der Fluoreszenzemission ändern sich mit der Temperatur praktisch nicht, sondern die Emissionsintensität der Fluoreszenzbanden von den hier untersuchten Farbstofflösungen wächst mit abnehmender Temperatur nach meinen bisherigen Untersuchungen stetig. Aus alldem geht hervor, dass beim Übergang von der Fluoreszenz in die Phosphoreszenz ein Farbumschlag auftreten kann, deren Richtung einerseits durch den stabilen Schwerpunkt der Fluoreszenzemission, anderseits durch den sich ändernden Schwerpunkt der Phosphoreszenzemission bestimmt ist. Der Farbumschlag ist also die Folge des heterogenen Verhaltens der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzemission bei Temperaturänderungen.

Von der grossen Zahl der diesbezüglichen Resultaten will ich hier nur einige typische mitteilen.

Die Konzentration der festen Gelatinelösung von Eryth-



rosin purum (Grübler) war 10^{-2} gr/cm³, die Dicke der Platte 0.1 mm. Diese Farbstoffplatte zeigt bei jeder Temperatur eine gelblich-grüne Fluoreszenz, welche bei hoher Temperatur mit orangem, bei tiefer Temperatur mit rotem Farbumschlag, also immer gegen längere Wellen in die Phosphoreszenz übergeht. Die Phosphoreszenz hat bei -180° C eine Abklingungszeit von ungefähr $\frac{3}{4}$ sec.



Figur 4b

(Die mit „a“ bezeichneten Figuren sind auf der Tafel I. zu sehen.)

Die Phosphoreszenzemission habe ich hier, und auch in den folgenden Fällen auf der schon erwähnten Weise photographiert. Fig. 4a zeigt die Photographie der Phosphoreszenzemission der festen Erythrosinlösung in Gelatine bei den vier Temperaturen. Die Expositionszeit war 15 min. Fig. 4b ist das registrierte Bild der Photographenplatte. Ober $+100^{\circ}$ C wurde keine Aufnahme gemacht, da man hier schwer entscheiden kann, ob nicht die Deformation der Platte die eventuelle Änderung in der Emission verursacht. Auf der Photographenplatte

sieht man zwei Emissionsbanden. Bei der optimalen Temperatur ist das Maximum der langwelligen Bande bei $\lambda = 662 \text{ m}\mu$, das der kurzwelligen bei $\lambda = 582.9 \text{ m}\mu$. Die Wellenlänge der Maxime kann man natürlich nur dann genau bestimmen, wenn die Banden voneinander getrennt sind. Mit Änderung der Temperatur zeigen sie eine kleine Schwankung.

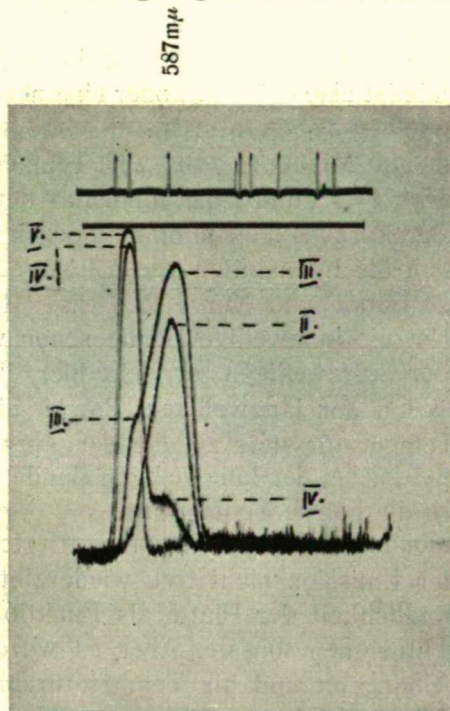
Diese Emission ist ein typischer Fall des Pringsheim-Wawilowschen Effekts. Die langwellige Bande erreicht ihre maximale Intensität bei -180° C (Bande und Kurve V). Das Optimum dieser Bande ist also -180° C , oder eine noch tiefere Temperatur. Bei derselben Temperatur hat die Intensität der kurzwelligen Bande ein Minimum. Bis zur Temperatur -40° C (Bande und Kurve IV.) nimmt die Intensität der langwelligen Bande ab, die der kurzwelligen nimmt hingegen zu. Im selben Sinne ändern sich die Intensitäten gegen höhere Temperaturen weiter ($+20^\circ \text{ C}$, Bande und Kurve III). Bis $+100^\circ \text{ C}$ (Bande und Kurve II.) ist die langwellige Bande schon verschwunden, die Intensität der kurzwelligen erreicht hier ihren grössten Wert. Die Emission der langwelligen Bande nimmt also mit abnehmender Temperatur stets zu, die der kurzwelligen stets ab. Das Optimum ist bei der langwelligen Bande die tiefste, bei der kurzwelligen die höchste Temperatur.

Ich muss noch bemerken, dass das registrierte Bild die Energieverteilung der Emission nicht treu wiedergibt, da man hier auch die Empfindlichkeit der Platte als Funktion der Wellenlänge in betracht nehmen müsste. Aber es wurde festgestellt, dass sich der Charakter und die Temperaturabhängigkeit der Emission auf dem registrierten Bilde auch dann nicht wesentlich ändert, wenn man die Empfindlichkeit der Platte in betracht nimmt, nur das Maximum der roten Banden vergrössert sich, und verschiebt sich gegen längere Wellen. Dies bezieht sich auch auf die folgenden Aufnahmen.

Der nächst geprüfte Farbstoff ist die feste Gelatinelösung von Eosin A Salzfrei. Die Dicke der Platte war 0.1 mm , die Konzentration $10^{-1.76} \text{ gr/cm}^3$. Auch diese Platte zeigt bei jeder Temperatur eine gelblich-grüne fluoreszenz und diese geht bei hohen Temperaturen mit einem orangen, bei tiefen Temperaturen mit einem roten Farbumschlag in die Phosphoreszenz. Die Abkligungszeit der Phosphoreszenz war bei -180° C 1.5 sec .

Fig. 5a und 5b zeigen die Photographie der Phosphoreszenz-emission, mit einer Expositionszeit von 25 min., und dieselbe registriert. Auch hier finden wir zwei Banden. Bei der optimalen Temperatur ist das Maximum der langwelligen Bande bei $\lambda = 669.4 \text{ m}\mu$, das der kurzwelligen bei $\lambda 576.3 \text{ m}\mu$.

Die Temperaturabhängigkeit der langwelligen Bande stimmt mit der Vorherigen ganz überein. Die Intensität ist bei

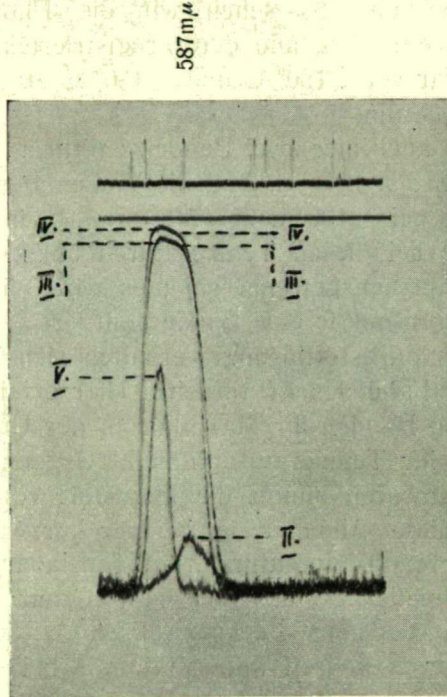


Figur 5b

-180° C am grössten, diese oder eine noch tiefere Temperatur ist also das Optimum dieser Bande. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität stets ab, und bei $+100^{\circ} \text{ C}$ verschwindet die Bande gänzlich. Die kurzwellige Bande aber verhält sich schon anders, als die des Erythrosins. Bei -180° C wird diese Bande garnicht emittiert, bei -40° C erscheint sie schon, bei weiterer erhöhung der Temperatur nimmt die Intensität allmählich zu, und bei $+20^{\circ} \text{ C}$ (Bande und Kurve III) erreicht sie ihr Maximum. Mit weiter zunehmender Temperatur nimmt

die Intensität wieder ab, so dass sie bei $+100^{\circ}\text{C}$ kleiner ist, als bei $+20^{\circ}\text{C}$.

Bei diesem Farbstoff ist also das Optimum der langwelligen Bande die tiefste Temperatur, und ihre Intensität wird mit wachsender Temperatur allmählich schwächer, das Temperaturoptimum der kurzwelligen Bande ist in der Umgebung von



Figur 6b

$+20^{\circ}\text{C}$, bei höherer und tieferer Temperatur verkleinert sich ihre Intensität.

Die feste Gelatinelösung von Rhodulin Orange (Grübler) hatte die Konzentration $10^{1.25}$ gr/cm³, die Dicke der Platte war 0.1 mm. Diese Platte zeigte auch bei jeder Temperatur eine gelblich-grüne Fluoreszenz. Die Fluoreszenz übergeht bei ungefähr $+100^{\circ}\text{C}$ mit gelbem, gegen $+20^{\circ}\text{C}$ mit orangem, und bei -180°C mit rotem Farbumschlag in die Phosphoreszenz. Die Abklingungszeit ist bei -180°C 8.5 sec. Der Farbumschlag richtet sich also auch hier immer gegen die längeren Wellen.

Mit abnehmender Temperatur entfernen sich die Schwerpunkte der Fluoreszenz und Phosphoreszenz von einander, und zwar wie auch in den vorgehenden Fällen, in solchem Sinne, dass sich der Schwerpunkt der Phosphoreszenzemission bei tieferen Temperaturen allmählich gegen die längeren Wellen verschiebt.

In Fig. 6a und 6b sehen wir die Photographie der Phosphoreszenzemission, und deren registriertes Bild. Die Expositionszeit war bei $+100^{\circ}\text{C}$ und -180°C 20 min., bei $+20^{\circ}\text{C}$ und -40°C 5 min.

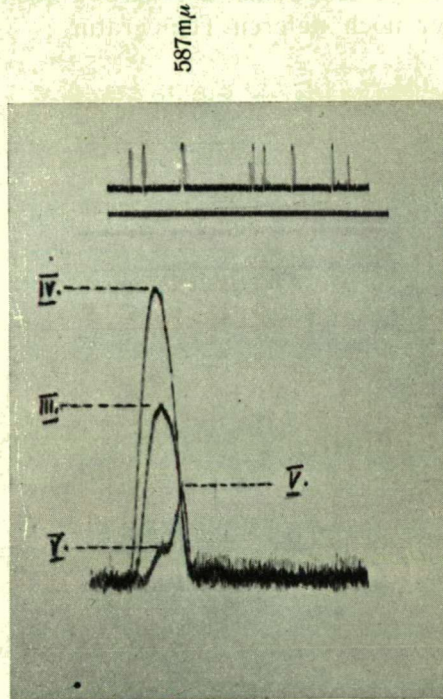
Es werden auch hier zwei Banden emittiert, das Maximum der langwelligen hat bei -180°C die Wellenlänge $\lambda = 662\text{ m}\mu$, die kurzwellige bei $+100^{\circ}\text{C}$ $\lambda = 582.0\text{ m}\mu$. Es ist zweckmässig die Maxime bei diesen Temperaturen anzugeben, weil die Banden hier gänzlich getrennt sind, es wird nämlich bei diesen Temperaturen nur je eine Bande emittiert.

Bei dieser Farbstofflösung verhalten sich beide Banden anders, als im Falle des Erythrosins. Hier erreicht die Intensität von beiden Banden ihr Maximum in der Umgebung -40°C , da ist also ihr Temperaturoptimum. Gegen höheren oder tieferen Temperaturen nimmt die Intensität von beiden Banden ab, aber diese Abnahme ist bei der kurzwelligen Bande gegen die tieferen Temperaturen, bei der langwelligen gegen die höheren schneller. So, dass bei -180°C nur die langwellige Bande, bei $+100^{\circ}\text{C}$ nur die kurzwellige emittiert wird, aber beide mit einer kleineren Intensität, als bei -40°C oder $+20^{\circ}\text{C}$.

Die Konzentration der festen gelatinösen Lösung von Rhodamin S war 10^{-2} gr/cm^3 , die Dicke der Platte 0.3 mm. Bei $+100^{\circ}\text{C}$ wurde diese Platte nicht untersucht, da die 0.3 mm dicke Gelatineplatte bei dieser Temperatur im grossen Masse Bläschen bekam und sich sehr deformierte.

Auch diese Farbstofflösung hat bei jeder Temperatur eine gelblich-grüne Fluoreszenz. Bei $+20^{\circ}\text{C}$ zeigt sie mit einem langwelligen Farbumschlag eine orange Phosphoreszenz, bei -180°C verhält sie sich ähnlich, als Methylviolett 5B bei der Temperatur -40°C . Sie phosphoresziert nämlich nach Schluss der Erregung mit einem langwelligen Farbumschlag im Orangen, nach 3 sec. verschwindet die orange Emission, aber es erscheint mit kurz-

welligem Farbumschlag eine noch 2.5 sec. dauernde, grünlich-blaue. Die in der Phosphoreszenz bei -180° C emittierten, zwei Banden haben also nicht dieselbe Abklingungszeit. Die der langwelligen Bande ist 3 sec., die der kurzwelligen 5.5 sec. Dem entsprechend erscheint beim Übergang von der Fluoreszenz in die Phosphoreszenz ein zweifacher Farbumschlag. Diese Erscheinung ist natürlich nur dann zu sehen, wenn man



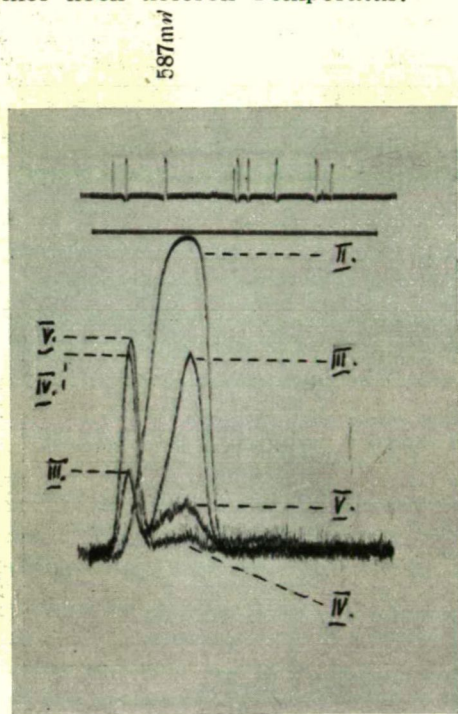
Figur 7b

die Emission bis zum Ende der Abklingung verfolgt. Bei schnell rotierendem Phosphoroskop sieht man den zweifachen Farbumschlag nicht.

Fig. 7a ist die Photographie der Emission von dieser Farbstoffplatte, Fig. 7b ist dieselbe registriert. Die Expositionszeit war 3 Stunden. Auf der Photographie sind zwei Banden zu sehen, eine langwellige, mit dem Maximum $\lambda = 636.2 \text{ m}\mu$, und eine kurzwellige mit dem Maximum $\lambda = 582.8 \text{ m}\mu$. Die Wellenlängenwerte sind bei der optimalen Temperatur angegeben.

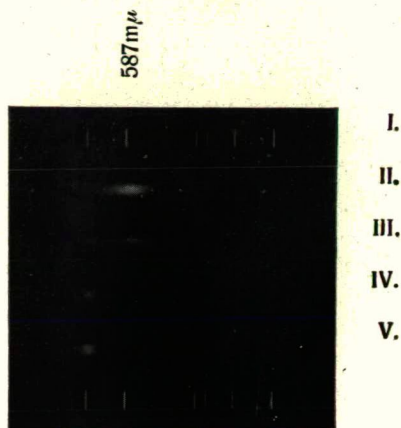
Diese Farbstoffplatte verhält sich wesentlich anders, als

die Erythrosinlösung. Die Intensität der langwelligen Bande erreicht bei -40°C ihr Maximum (Bande und Kurve IV), bei höheren und tieferen Temperaturen wird sie kleiner. Die kurzwellige Bande ist bei $+20^{\circ}\text{C}$ und -40°C noch garnicht zu sehen, sie erscheint erst bei -180°C (Bande und Kurve V). Die optimale Temperatur der langwelligen Bande ist daher in der Umgebung von -40°C , die der kurzwelligen ist bei -180°C , oder bei einer noch tieferen Temperatur.

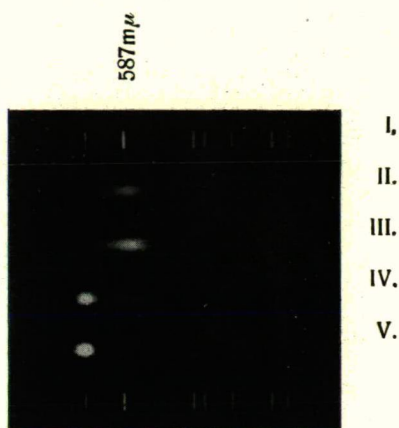


Figur 8b

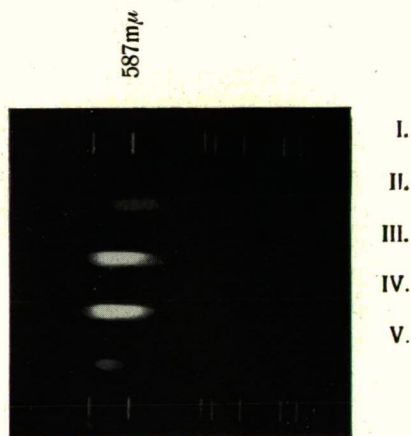
Es wurde auch Eosin w. gelblich (Grübler) in Gelatine untersucht, die Konzentration war 10^{-4} gr/cm³, die Dicke der Platte 0.1 mm. Die Platte fluoreszierte bei jeder Temperatur im Grünen, bei hohen Temperaturen hat sie eine gelblich-grüne Phosphoreszenz. Bei -180°C aber übergeht sie mit zweifachem Farbumschlag in die Nachleuchtung. Sie phosphoresziert nach Schluss der Erregung 3 sec. lang gelblich-grün, aber nach der Abklingung emittiert sie noch 2 sec. weiter mit kurzwelligen Farbumschlag eine bläulich-grüne Phosphoreszenz.



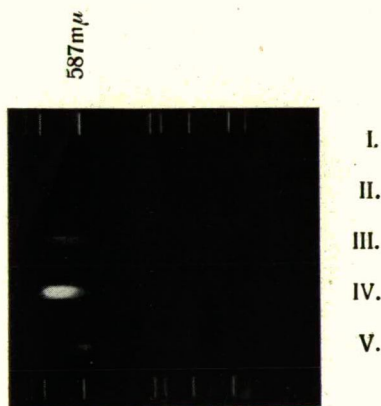
Figur 4a



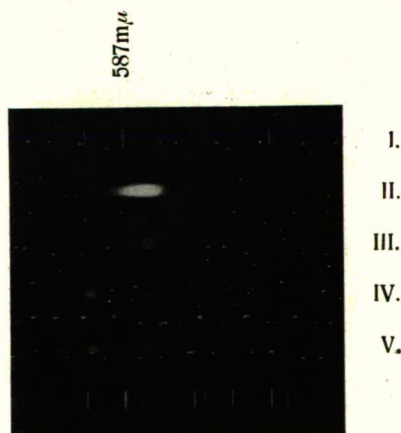
Figur 5a



Figur 6a



Figur 7a



Figur 8a

Fig. 8a und 8b zeigen die Emission dieser Farbstoffplatte photographiert. Die Expositionszeit war 30 min. Es sind auch hier zwei Banden zu sehen, eine langwellige mit dem Maximum $\lambda = 653.7 \text{ m}\mu$, der Wellenlängenwert bezieht sich auf -180° C (Bande und Kurve V), und eine kurzwellige mit dem Maximum $554.4 \text{ m}\mu$, hier ist der Wellenlängenwert bei $+100^\circ \text{ C}$ angegeben. Die Temperaturabhängigkeit der langwelligen Bande zeigt nichts Besonderes. Die der kurzwelligen aber verhält sich wesentlich anders, als in den vorherigen Fällen. Diese Bande hat nämlich bei $+100^\circ \text{ C}$ (Bande und Kurve II) ein Maximum. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Intensität (20° C , Bande und Kurve III) stets ab und erreicht bei -40° C (Bande und Kurve IV.) ihr Minimum. Bei weiter abnehmender Temperatur bis -180° C (Bande und Kurve V) nimmt die Intensität wieder zu.

Diese Bande hat also zwei Temperaturoptimune, und zwischen diesen ein Minimum.

Endlich will ich nocheinmal auf das Verhalten der gelatinösen Fuchsin Platte von 0.3 mm Dicke und 10 gr/cm^3 Konzentration aufmerksam machen (Fig. 1), wo die Fluoreszenz bei -180° C mit einfachem kurzwelligen Farbumschlag in die Phosphoreszenz übergeht, und das Maximum der langwelligen Bande bei ungefähr -40° C , das der kurzwelligen bei der tiefsten Temperatur auftritt.

Ich muss noch bemerken, dass sämtliche Aufnahmen 0.0025 sec. nach Schluss der Erregung gemacht wurden. In einem anderen Zeitpunkte der Abklingung ist im Allgemeinen die Intensitätsverteilung der Banden und auch die optimale Temperatur eine andere, als unmittelbar nach der Erregung.

Die Abklingungszeit wird bei sämtlich hier untersuchten Farbstofflösungen mit wachsender Temperatur kleiner.

Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Schliesslich möchte ich der *Rockefeller Foundation*, welche mit ihrer Unterstützung mir die Ausführung der vorliegenden Arbeit ermöglichte, und auch Frl. H. *Mischung* und Herrn A. *Darvas* für ihre Beihilfe bei den Untersuchungen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Szeged, Jun. 1933.

* Aus der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 12. Juni, 1933.